

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-169942

(43)Date of publication of application : 30.06.1997

(51)Int.Cl. C09D 11/18

(21)Application number : 07-331589

(71)Applicant : MITSUBISHI PENCIL CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.1995

(72)Inventor : OKUMURA SHIGERU  
UEDA SATOSHI

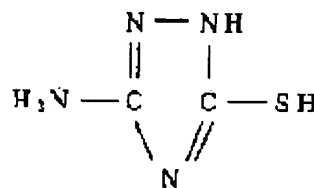
## (54) WATER-BASED INK COMPOSITION FOR BALL POINT PEN

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-based ink composition for ball point pen, comprising a specific mercaptotriazole, a colorant and water, showing high lubricity to reduce the abrasion of the ball holder at the tip, give smooth pen touch and drawn lines of reduced bleeding.

SOLUTION: This ink composition comprises (A)

3-amino-5-mercapto-1,2,4- triazole, (B) a colorant such as inorganic pigment, organic pigment or water-soluble dye and (C) water, preferably in amounts of 0.01-10wt.%, 0.05-30wt.% and 40-90wt.% based on the total amount of the composition, respectively. When necessary, this composition contains, in addition, (D) 5-40wt.% of a water-soluble organic solvent and (E) 0.1-10wt.% of a dispersant such as a nonionic surfactant, anionic surfactant, water-soluble high polymer or the like.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] 3-AMINO-5-mercapto - the ink constituent for water ball-points which comes to contain 1, 2, 4-triazole, a coloring agent, and water

[Claim 2] a constituent total amount -- receiving -- 3-AMINO-5-mercapto - the ink constituent for water ball-points according to claim 1 which comes to contain 1, 2, and 4-triazole 0.01 to 10% of the weight

[Claim 3] a constituent total amount -- receiving -- 3-AMINO-5-mercapto - the constituent for water ball-points according to claim 1 which to contain 1, 2, and 4-triazole 0.01 to 10% of the weight of all constituents, and comes to contain a coloring agent water 40 to 90% of the weight 0.05 to 30% of the weight

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the ink constituent for water ball-points.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the ink constituent for water ball-points, water-soluble high boiling point organic solvents other than water, such as a glycol and polyhydric alcohol like a glycerol, are used as a dryness inhibitor. However, in such water color ink, since the frictional resistance of the ball of a chip and a ball electrode holder becomes large in case a ball rotates at the time of a note, a ball strike is remarkably worn out and it has the fault of deteriorating a feeling of a brush or the outflow of ink becoming uneven by degradation of a chip. To add a lubricous disposition top agent in order to improve such a fault is tried, and the ink which added unsaturated fatty acid and the water-soluble cutting fluid as lubricant is indicated by JP,62-58394,B. however, even if such a conventional method was not enough as lubricity inside even if it added these additives in ink, the writing impossible phenomenon by wear of a ball strike occurred or sufficient lubricity was obtained, the surface tension of ink was remarkably reduced by one side, and there were practical problems -- a hand becomes easy to permeate --

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem which this invention tends to solve is solving an above-mentioned trouble, and it excels in lubricity, wear of an electrode-tip-holder strike is lessened by smooth ball rotation, a smooth feel of writing is obtained, and it aims at offering the water ball-point ink which was further excellent in non dry nature.

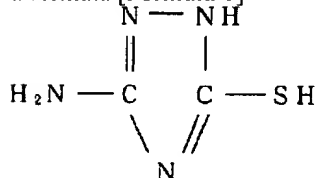
[0004]

[Means for Solving the Problem] the result which repeated examination variously for this invention persons to solve the above-mentioned technical problem -- water color ink -- 3-AMINO-5-mercapto - by making 1, 2, and 4-triazole contain, it finds out that the aforementioned purpose can be attained and came to complete this invention based on this knowledge namely, the ink constituent for water ball-points of this invention -- 3-AMINO-5-mercapto - it is characterized by containing 1, 2, 4-triazole, a coloring agent, and water here -- 3-AMINO-5-mercapto - it is 0.1 - 5 % of the weight more preferably 0.01 to 10% of the weight to a constituent total amount about the content of 1, 2, and 4-triazole Moreover, 40 - 90 % of the weight of water is [ a coloring agent ] desirable 0.05 to 30% of the weight to a constituent total amount.

[0005]

[Embodiments of the Invention] 3-AMINO-5-mercapto - used for the ink constituent of this invention -- 1, 2, and 4-triazole --

a formula [Formula 1]



It comes out, and it is the compound shown and the content in an ink constituent is 0.1 - 5 % of the weight preferably 0.01 to 10% of the weight. Since viscosity elevation takes place and the ink defluxion nature from the nib at the time of a note becomes bad, the ink used with the ball-point of a \*\*\*\* method using the ink hold pipe which stores the ball-point or the ink of a cotton pad method using an ink occlusion object or the guidance heart directly since the deposit phenomenon of the ink constituent by aging will happen if lubricity sufficient at less than 0.01 % of the weight is not obtained, and improvement in note nature cannot be expected and 10 % of the weight is exceeded is not not desirable.

[0006] In the ink constituent of this invention, you may use the water-soluble organic solvent. As the solvent, ethylene glycol, a diethylene glycol, a triethylene glycol, A tetraethylene glycol, a dipropylene glycol, 1, 2-propanediol, 1, 3-propanediol, 1, 2-butanediol, 2, 3-butanediol, 1, 3-butanediol, 1, 4-butane JIRU, 1, 2-pentanediol, 1,5-pentanediol, 2, 5-hexandiol, the 3-methyl 1, 3-butanediol, 2-methyl pentane-2, 4-diol, 3-methyl pentane-1, 5-diol, 1, 2, 3-butane triol, 1 and 2, 4-butane triol, and 3-methyl pentane - 1, 2, and 5-triol -- Alkylene glycols, such as 1, 2, and 3-hexane triol, a polyethylene glycol, Polyalkylene glycols, such as a polypropylene glycol, a glycerol, Glycerols, such as a JIGURISE roll and triglycerol, an

ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, The low-grade alkyl ether of glycols, such as a diethylene glycol monoethyl ether and a diethylene-glycol monochrome-n-butyl ether, thiodiethanol, a N-methyl-2-pyrrolidone, 1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone, a sulfolane, etc. are raised. The content of the water-soluble organic solvent is usually preferably chosen at 5 - 40 % of the weight 40 or less % of the weight to all constituents. Ink is [ a strike-through is carried out or ] hard to get dry and is not desirable, when 40 % of the weight was exceeded and it writes to paper. Moreover, these solvents raise the non dry nature of ink.

[0007] The coloring matters used for the ink constituent of this invention are a pigment and a water soluble dye. There is especially no limit about the kind of pigment, arbitrary things can be used out of the inorganic system commonly used by water color ink conventionally and an organic system pigment, and an inorganic fluorescent pigment and an organic fluorescent pigment can also be used further. As an inorganic system pigment, titanium oxide, carbon black, red ochre, a chrome oxide, iron black, cobalt blue, an alumina white, iron-oxide yellow, kinky thread JIAN, a zinc oxide, a lithopone, cadmium yellow, a vermilion, cadmium red, white carbon, clay, talc, ultramarine blue, sedimentation nature barium, baryta powder, a calcium carbonate, the white lead, Berlin blue, manganese violet, an aluminium powder, nickel powder, copper powder, zinc powder, etc. are raised, for example. Moreover, as an organic pigment, an azo lake, insoluble azo pigment, a chelate azo pigment, a phthalocyanine pigment, a perylene and a peri non pigment, an anthraquinone pigment, a Quinacridone pigment, a color lake, a nitro pigment, an oximido pigment, etc. are raised, for example. Specifically, a copper phthalocyanine blue (C. I. 74160), a Phthalocyanine Green (C. I. 74260), Hansa yellow 3G (C. I. 11670), the screw azo yellow GR (C. I. 21100), Permanent-Red 4R (C. I. 12335), a brilliant carmin 6B (C. I. 15850), Quinacridone red (C. I. 46500), etc. can be used.

[0008] As an inorganic fluorescent pigment, the sulfide of heavy-metal salts, such as zinc sulfide, or alkaline earth metal is used as a raw material, and activators, such as copper of a minute amount, silver, and manganese, are added, elevated-temperature baking is carried out, and it is made by the thing of these high grades. As an organic fluorescent pigment, it is the solid solution which dissolved the fluorescent dye in the vehicle of synthetic resin. As the synthetic resin, there are vinyl chloride resin, alkyd resin, an alkali resin, etc., and there are the C.I. AJIDDO yellow 7, C.I. basic red 1, etc. as a fluorescent dye. Even if these pigments are independent respectively, they may be good, and you may contain them combining two or more kinds. The content is usually preferably chosen in 5 - 15% of the weight of the range two to 30% of the weight to the total weight of all constituents. When saved at a long period of time exceeding 30%, a pigment condenses, a nib is got blocked and it becomes poor writing down.

[0009] Both direct dye acid dye the food color and basic dye can be used for a water soluble dye. Moreover, the fluorescent dye which can acquire a clear hue can be used. As direct dye for example, the C.I. direct black 17 -- said -- 19 -- said -- 22 -- said -- 32 -- said -- 38 -- said -- 51 -- said -- 71 and the C.I. direct yellow 4 -- said -- 26 -- said -- 44 -- said -- 50 and the C.I. direct red 1 -- said -- 4 -- said -- 23 -- said -- 31 -- said -- 37 -- said -- 39 -- said -- 75 -- said -- 80 -- said -- 81 -- said -- 83 said -- 225 -- said -- 226 -- said -- 227 and the C.I. direct blue 1 -- said -- 15 -- said -- 71 -- said -- 86 -- said -- 106 -- said -- 119 etc. is raised

[0010] As acid dye for example, the C.I. acid black 1 -- said -- 2 -- said -- 24 -- said -- 26 -- said -- 31 -- said -- 52 -- said -- 107 -- said -- 109 -- said -- 110 -- said -- 119 -- said -- 154 and the C.I. acid yellow 7 -- said -- 17 -- said -- 19 -- said -- 23 -- said -- 25 -- said -- 29 -- said -- 38 -- said -- 42 -- said -- 49 -- said -- 61 -- said -- 72 -- said -- 110 -- said -- 141 -- said -- 127 -- said -- 135 -- said -- 142 and the C.I. acid red 8 -- said -- 9 -- said -- 14 -- said -- 18 -- said -- 26 -- said -- 27 -- said -- 35 -- said -- 37 -- said -- 51 -- said -- 52 -- said -- 57 -- said -- 82 -- said -- 87 -- said -- 92 -- said -- 94 -- said -- 111 -- said -- 129 -- said -- 131 -- said -- 138 -- said -- 249 -- said -- 254 -- said -- 265 -- said -- 276 and the C.I. acid violet 15 -- said -- 17 and the C.I. acid blue 1 -- said -- 7 -- said -- 9 -- said -- 15 -- said -- 22 -- said -- 23 -- said -- 25 -- said -- 40 -- said -- 41 -- said -- 43 -- said -- 62 -- said -- 78 -- said -- 83 -- said -- 90 -- said -- 93 -- said -- 103 -- said -- said -- 113 -- said -- 158 and the C.I. acid green 3 -- said -- 9 -- said -- 16 -- said -- 25 -- said -- 27 etc. is raised

[0011] Although the most is contained in direct dye or acid dye and the food color is not contained, the C.I. hood yellow 3 is raised as an example. as basic dye -- the C.I. basic yellow 1 -- said -- 2 -- said -- 21 and the C.I. basic orange 2 -- said -- 14 -- said -- 32 and the C.I. basic red 1 -- said -- 2 -- said -- 9 -- said -- 14 and the C.I. basic violet 1 -- said -- 3 -- said -- 7, C.I. basic Brown 12, and the C.I. basic black 2 -- said -- 8 etc. is mentioned Using these colors independently, respectively, two or more kinds may be combined, you may use, and the content in [ all ] a constituent is usually 1 - 15% of the weight of a range preferably 0.5 to 30% of the weight. When saved at a long period of time exceeding 30 % of the weight, a color deposits, it is got blocked in a nib, and poor writing is caused. Since the hue when coloring becoming weak and writing to paper is not clear anymore, it is not desirable at less than 0.5.

[0012] When a pigment is used as a coloring agent, the dispersant is required in order to distribute a pigment. A dispersant sticks to a pigment particle front face, and makes a pigment distribute underwater. Usually, a Nonion, an anion system surfactant, and a water soluble polymer are used. A water soluble polymer is used preferably.

[0013] As a Nonion system surfactant, polyoxyalkylene higher-fatty-acid ester, There are higher-fatty-acid partial ester of polyhydric alcohol, higher-fatty-acid ester of sugar, etc. Specifically The fatty acid ester of a glycerol, polyglyceryl fatty acid ester, Propylene glycol fatty acid ester, pentaerythritol fatty acid ester, Polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, pentaerythritol fatty acid ester, Polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sol bit fatty acid ester, Polyoxyethylene glycerine fatty acid ester, polyethylene glycol fatty acid ester, The polyoxyethylene ARUKI rel ether, a polyoxyethylene phytosterol, Polyoxyethylene polyoxypropylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, The

polyoxyethylene castor oil, polyoxyethylene lanolin, polyoxyethylene lanolin alcohol, polyoxyethylene alkylamine, polyoxyethylene fatty acid amide, a polyoxyethylene alkylphenyl formaldehyde condensate, etc. are raised.

[0014] an anion system surfactant -- carrying out -- there are an alkylation sulfonate of a higher-fatty-acid amide, an alkylaryl sulfonate, etc., and, specifically, an alkyl sulfate, a polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate, N-acylamino acid chloride, N-acyl methyl taurine salt, polyoxyethylene-alkyl-ether acetate, alkyl phosphate, polyoxyethylene-alkyl-ether phosphate, etc. are mentioned

[0015] As a water soluble polymer, there are a polyacrylic acid, an acrylic-acid copolymer, maleic resin, etc., and what made the form of a salt resins, such as acrylic resin, styrene acrylic resin, and styrene maleic resin, and specifically made them water-soluble is used. As an alkali metal which forms a salt, sodium and a potassium are typical and an alcoholic amine, other ammonia, such as tertiary amine and monochrome-JI or TORI-propanolamine, a methylethanol amine, and a methyl propanolamine dimethylethanolamine, a morpholine, N-methyl HORIN, etc. are typical from the aliphatic series 1st, such as monochrome -, JI-, or a TORI-monomethylamine, as an amine. The content of a dispersant is 0.1 - 10 % of the weight among [ all ] a constituent.

[0016] Although especially the water used for the constituent of this invention is not limited, its 40 - 90 % of the weight is desirable. Since it will become easy to volatilize if ink stops being able to get dry easily and 90% is exceeded, and a nib dries and it becomes poor writing down when it is hard to volatilize since a \*\*\*\*-solvent and coloring agents increase in number at less than 40%, and it writes to paper, it is not desirable.

[0017] The ink constituent of this invention besides above can make lubricant, an emulsion, antiseptics, a rusr-proofer, pH regulator, a dryness inhibitor, and a thickener contain if needed.

[0018] As lubricant, fatty-acid salts, such as a potassium linoleate, ricinoleic-acid sodium, an oleic acid potassium, and a sodium oleate, can be raised.

[0019] By adding, an emulsion can obtain a hand without a blot and can give a still more comfortable feeling of a brush. The content of an emulsion has 1 - 15 desirable % of the weight among [ all ] a constituent. Specifically, polystyrene, a polymethylmethacrylate, a polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, a benzoguanamine resin, an epoxy resin, etc. are raised. Furthermore, there are some which are obtained by copolymerizing alpha, beta-ethylene nature unsaturation acids (for example, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, etc.), an acrylic ester and methacrylic esters (for example, an ethyl acrylate, an acrylic-acid propyl, a butyl acrylate, a methyl methacrylate, an ethyl methacrylate, a methacrylic-acid propyl, methacrylic-acid butyl, etc.), and a vinyl aromatic compound (for example, styrene, vinyltoluene).

[0020] Fatty-acid Lynn derivatives, such as a tolyl triazole, a benzotriazol and its derivative, a phosphoric-acid octyl, and a thio phosphoric-acid dioctyl, an imidazole, a benzimidazole and its derivative, a benzimidazole, 2-mercaptobenzothiazole, octyloxy methane phosphonic acid, a dicyclohexyl ammonium night light, a diisopropyl ammonium night light, propargyl alcohol, dialkyl thiourea, etc. are raised as a rusr-proofer.

[0021] As a pH regulator, as inorganic alkali, for example A sodium hydroxide, There are a potassium hydroxide, a calcium hydroxide, a sodium carbonate, a sodium hydrogencarbonate, ammonia, etc. as an organic amine For example, a monomethylamine, a dimethylamine, a trimethylamine, an ethylamine, A diethylamine, a triethylamine, propylamine, a dipropyl, Tripropylamine, a butylamine, a dibutyl amine, tributylamine, An isobutyl amine, diisobutylamine, 2-butane amine, an N-(1-methylpropyl)-1-propane amine, N and N-dimethyl butylamine, 1, 2-dimethyl propylamine, N-ethyl-1, 2-dimethyl propylamine, an allylamine, a diarylamine, Triaryl amine, N, and N-dimethyl allylamine, N-methyl diarylamine, 3-pentylamine, N, and N-diisopropyl ethylamine, 2-(hydroxy methylamino) ethanol, 2-amino propanol, 3-amino propanol, a triethanolamine, A monoethanolamine, a diethanolamine, 2-AMINO-2-methyl-1-propanol, N-isobutyl diethanolamine, 3-methoxy propylamine, 3-propyloxy propylamine, 3-isopropyloxy propylamine, 3-butoxy propylamine, etc. are raised.

[0022] As a dryness inhibitor, a urea, thiourea, ethylene ureas, or those derivatives are raised.

[0023] As a thickener, gum arabic, a tragacanth gum, locust bean gum, Guar gum and its derivative, an alginic acid, an alginate, pectin, A carrageenan, gelatin, GAZEIN, GAZEIN sodium, xanthan gum, Ram ZANGAMU, WERANGAMU, gellant gum, a dextran, a methyl cellulose, An ethyl cellulose, a hydroxyethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, Hydroxypropylcellulose, starch glycolic-acid sodium, A lanolin derivative, a chitosan derivative, a lactalbumin, a polyethylene oxide, The alkali-metal salt of a polyethylene glycol, polyvinyl alcohol, a polyvinyl methyl ether, a polyvinyl pyrrolidone and its derivative, a polyacrylic resin, a polyurethane resin, and acrylic resin etc. can be shown.

[0024] Even if it uses the ball-point using the ink of this invention for a long period of time unlike the writing implement which can obtain a narrow hand comparatively and has a nib made from fiber, and a nib made of a resin, it has little change of the hand width of face by wear of a nib etc. The water-color-ink constituent of this invention is used for the ball-point of the \*\*\*\* method with which ink viscosity has the ink tank by which the ball-point of a cotton pad method or ink is stored directly for the thing of 1 - number mPa-s. The thing of 50 - 2000 mPa-s is used for the thing of structure using the tube which mainly stores ink directly as an ink storage object. The ball-point of a cotton pad method consists of the relay heart which consists of \*\*\*\* which held the cotton pad to which occlusion of the ink of the aforementioned this invention was carried out, a fiber bundle connected to the cotton pad, a nib which consists of a ball and an electrode tip holder. Moreover, the ink tank which are in the ball-point of a \*\*\*\* method, and stores the ink of the aforementioned this invention directly, [ two kinds of ] Ink \*\*\*\*\* which \*\*\*\* temporarily [ when the air in an ink tank expands by the temperature rise etc., in order to carry out the Botha omission of the ink extruded from an ink tank neither from a nib nor a vent ], There are some which consist of nibs which consist of what consists of nibs which consist of a ball and an electrode tip holder, the tube stored directly [ of the

aforementioned this invention / ink ], a ball, and an electrode tip holder. Moreover, the electrode tip holder used for a water ball-point is making it equip with the nib which has balls, such as at least a kind of quality of the material and cemented carbide which were chosen from stainless steel, brass, and the nickel silver, a zirconia, and silicon carbide.

[0025] The ink constituent for water ball-points of this invention is excellent in lubricity, when it is used for a ball-point, and it raises a writing performance. although the detailed mechanism of action is not clear -- 3-AMINO-5-mercapto [ of use to this invention ] - while 1, 2, and 4-triazole can obtain the feeling of a brush which was excellent when the lubricity of ink improved and wear of the ball electrode holder of a chip decreased, and a smooth feel of writing by forming an adsorption lubricous coat in the front face of a ball and a ball strike, it has the property which was [ give / \*\*\*\* with few blots ] excellent [0026]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples. The ink constituent obtained in each example and the example of comparison performed the next written examination. The judgment of the blot state of the ball \*\*\*\* measuring method in a written examination, and a feeling of a brush and a hand is as follows.

Ball \*\*\*\*: 60 writing angles, writing speed 4.0 m/min, and the depth in which the seat of the ball after 500m note was worn out on the conditions of 100g of loads, i.e., the length to which the wire extension of the ball which projected from the electrode holder decreased, were measured with the spiral written examination machine.

A feeling of a brush: O Smooth and stabilized stiff feel-of-writing x carried out feel-of-writing \*\* GOTSUGOTSU It is the stiff feel of writing which carried out GOTSUGOTSU, and there are a line piece and directivity.

A blot of a hand: O It does not permeate, there is a clear hand \*\* blot, and it is indistinct hand x. Hand with a remarkably very indistinct blot. [0027] In addition, examples 1-4 and the examples 1-3 of comparison performed the written examination with the water ball-point of the cotton pad method which carries out occlusion of the ink to a cotton pad, and the water ball-point of a \*\*\*\* type in which an example 5 and the example 4 of comparison have the ink tank stored directly was used. The water ball-point which filled up ink with examples 6-7 and the examples 5-6 of comparison into the tube made from polypropylene stored directly was used. The diameter of a ball of a ball-point is 0.5mm. The chip used in examples 1-5, an example 7, the examples 1-4 of comparison, and the example 6 of comparison is a stainless steel chip, and the ball is superhard. On the other hand, the chip used in the example 6 and the example 5 of comparison is a nickel-silver chip, and a ball is a superhard ball. [0028] (Example 1) With the agitator, each following component was distributed in the sand mill for 5 hours, after mixing, 3-hour churning and, and black water ball-point pigment ink was further prepared by removing a big and rough particle with a centrifugal separator.

carbon black [-- the Mitsubishi Kasei Corp. make -- "carbon black MA-100" --] . 8.0 % of the weight Glycerol 20.0 The ammonium salt of a styrene acrylic acid resin 3.0 Triethanolamine 0.5 3-AMINO-5-mercapto - 1 and 2 -- 4-triazole 0.5 Benzotriazol 0.1 Phenol 0.1 Purified water 67.8 Sum total 100.0. [0029] (Example 2) The blue water ball-point pigment ink of the following component composition was prepared by the same method as an example 1.

Copper phthalocyanine blue (Product made from the formation of size Japanese energy) . 7.0 % of the weight Glycerol 25.0 The ammonium salt of styrene maleic resin 3.0 Triethanolamine 0.3 Oleic acid potassium 0.3 3-AMINO-5-mercapto - 1 and 2 -- 4-triazole 0.1 tolyl triazole 0.1 Phenol 0.1 Purified water 64.1 Sum total 100.0. [0030] (Example 3) The black aquosity ball-point pigment ink of the following composition was prepared by the same method as an example 1.

carbon black [-- the Mitsubishi Kasei Corp. make -- "carbon black MA-100" --] . 8.0 % of the weight Glycerol 20.0 The ammonium salt of a styrene acrylic acid resin 3.0 Triethanolamine 0.5 3-AMINO-5-mercapto - 1 and 2 -- 4-triazole 1.0 Benzotriazol 0.1 Phenol 0.1 Styrene-acrylic-acid copolymer emulsion 3.0 Purified water 64.3 Sum total 100.0. [0031] (Example 4) Black aquosity ball-point pigment ink was prepared by the composition following by the same method as an example 1.

carbon black [-- the Mitsubishi Kasei Corp. make -- "carbon black MA-100" --] . 8.0 % of the weight Glycerol 10.0 The ammonium salt of a styrene acrylic acid resin 3.0 Aminomethyl propanol 0.3 3-AMINO-5-mercapto - 1 and 2 -- 4-triazole 0.3 1, 2-bends iso thiazoline-3-ON 0.1 Purified water 78.3 Sum total 100.0. [0032] (Example 5) It cooled, after agitating each following component at 40-60 degrees C for 1 hour, and it filtered further, and black aquosity ball-point color ink was prepared.

C. I. -- direct -- black #19 . 5.0 % of the weight Ethylene glycol 15.0 3-AMINO-5-mercapto - 1 and 2 -- 4-triazole 2.0 Triethanolamine 0.8 2-pyridine thiol-1-oxide sodium salt 0.1 Benzotriazol 0.2 Purified water 76.9 Sum total 100.0. [0033] (Example 6) Red water ball-point color ink was prepared for each following component like the example 5 at the room temperature.

C. I. AJIDDO red 87 . 5.0 % of the weight Ethylene glycol 15.0 Triethanolamine 0.3 3-AMINO-5-mercapto - 1 and 2 -- 4-triazole 0.3 1, 2-bends iso thiazoline-3-ON 0.1 Xanthan gum 0.3 Purified water 79.0 Sum total 100.0. [0034] (Example 7) Further, among the following components, with the agitator, each component except polyacrylic-acid Na was distributed in the sand mill for 5 hours, after mixing, 3-hour churning and, and the centrifugal separator removed the big and rough particle, after adding a polyacrylic acid slowly, agitating at a room temperature after that and agitating for further 3 to 4 hours, it filtered, and black water ball-point pigment ink was prepared.

carbon black [-- the Mitsubishi Kasei Corp. make -- "carbon black MA-100" --] . 8.0 % of the weight Glycerol 10.0 The ammonium salt of a styrene acrylic acid resin 3.0 3-AMINO-5-mercapto - 1 and 2 -- 4-triazole 0.3 Aminomethyl propanol 0.3 1, 2-bends iso thiazoline-3-ON 0.1 Polyacrylic acid 0.5 Purified water 77.8 Sum total 100.0. [0035] (Example 1 of

comparison) 3-AMINO-5-mercapto - 1, 2, and 4-triazole was not used, but except having made the purified water 68.3%, it prepared like the example 1 and black watercolor-pigment ink was obtained

[0036] (Example 2 of comparison) 3-AMINO-5-mercapto - 1, 2, and 4-triazole was not used, but except having made the purified water 64.0%, it prepared like the example 2 and blue watercolor-pigment ink was obtained

[0037] (Example 3 of comparison) 3-AMINO-5-mercapto - 1, 2, and 4-triazole was not used, but except having made the addition of an oleic acid potassium and having instead made the purified water 67.3% 1%, it prepared like the example 1 and black watercolor-pigment ink was obtained

[0038] (Example 4 of comparison) 3-AMINO-5-mercapto - 1, 2, and 4-triazole was not used, but except having made the purified water 79.2%, it prepared like the example 5 and black watercolor-pigment ink was obtained

[0039] (Example 5 of comparison) 3-AMINO-5-mercapto - 1, 2, and 4-triazole was not used, but except having made the purified water 79.1%, it prepared like the example 6 and red watercolor-pigment ink was obtained

[0040] (Example 6 of comparison) 3-AMINO-5-mercapto - 1, 2, and 4-triazole was not used, but except having made the purified water 77.9%, it prepared like the example 7 and black watercolor-pigment ink was obtained

[0041] As mentioned above, the result which investigated ball \*\*\*\*, a feeling of a brush, and the blot state of a hand by the written examination is shown in Table 1 with the ball-point using the ink obtained in examples 1-7 and the examples 1-6 of comparison.

[0042]

[Table 1]

例	筆 記 試 験			
	ボールペン	ボール沈み ( $\mu$ m)	筆 感	筆跡の滲み
実施例 1	中綿方式	10	○	○
比較例 1	"	20	△	○
実施例 2	直溜方式	8	○	△
比較例 2	"	15	△	△
比較例 3	中綿方式	15	○	×
実施例 3	中綿方式	10	○	○
比較例 4	"	12	○	○
実施例 5	直溜方式	6	○	○
比較例 4	"	10	△	○
実施例 6	直溜方式	9	○	○
比較例 5	"	18	△	○
実施例 7	直溜方式	11	○	○
比較例 6	"	22	△	○

Thus, the water-color-ink constituent of this invention has little ball \*\*\*\*, a feeling of a brush is also smooth and a hand cannot permeate further easily.

[0043]

[Effect of the Invention] The ink constituent for water ball-points of this invention has the outstanding property, such as giving \*\*\*\* with few blots, while lubricity is good, and prevents wear of the ball electrode holder of a chip and a smooth feeling of a brush is obtained, when it is used for a ball-point.

[Translation done.]

CLIPPEDIMAGE= JP409169942A

PAT-NO: JP409169942A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09169942 A

TITLE: WATER-BASED INK COMPOSITION FOR BALL POINT PEN

PUBN-DATE: June 30, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OKUMURA, SHIGERU

UEDA, SATOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MITSUBISHI PENCIL CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP07331589

APPL-DATE: December 20, 1995

INT-CL (IPC): C09D011/18

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-based ink composition for ball point pen, comprising a specific mercaptotriazole, a colorant and water, showing high lubricity to reduce the abrasion of the ball holder at the tip, give smooth pen touch and drawn lines of reduced bleeding.

SOLUTION: This ink composition comprises (A) 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole, (B) a colorant such as inorganic pigment, organic pigment or water-soluble dye and (C) water, preferably in amounts of 0.01-10wt.%, 0.05-30wt.% and 40-90wt.% based on the total amount of the composition, respectively. When necessary, this composition contains, in addition, (D) 5-40wt.% of a water-soluble organic solvent and (E) 0.1-10wt.% of a dispersant such as nonionic surfactant, anionic surfactant, water-soluble high polymer or the like.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-169942

(43)公開日 平成9年(1997)6月30日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/18	PUC		C 0 9 D 11/18	PUC

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-331589

(22)出願日 平成7年(1995)12月20日

(71)出願人 000005957

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井5丁目23番37号

(72)発明者 奥村 茂

神奈川県横浜市神奈川区入江二丁目5番12号 三菱鉛筆株式会社研究開発センター内

(72)発明者 上田 聡

神奈川県横浜市神奈川区入江二丁目5番12号 三菱鉛筆株式会社研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 藤本 博光 (外1名)

(54)【発明の名称】 水性ボールペン用インキ組成物

(57)【要約】

【課題】 潤滑性に優れ、円滑なボール回転によりチップホルダー受座の摩耗を少なくし、滑らかな書味が得られ、更にノンドライ性に優れた水性ボールペンを提供する。

【解決手段】 3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、着色剤および水を含む水性ボールペン用インキ組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、着色剤および水を含有してなる水性ボールペン用インキ組成物。

【請求項2】 組成物総量に対して3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールを0.01~10重量%含有してなる請求項1記載の水性ボールペン用インキ組成物。

【請求項3】 組成物総量に対して、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールを全組成物の0.01~10重量%、着色剤を0.05~30重量%、水を40~90重量%含有してなる請求項1記載の水性ボールペン用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性ボールペン用インキ組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】水性ボールペン用インキ組成物においては、乾燥抑制剤として、水の他にグリコールやグリセリンのような多価アルコールなどの水溶性高沸点有機溶剤が用いられている。しかしながら、このような水性インキにおいては、筆記時ボールが回転する際にチップのボールとボールホルダーとの摩擦抵抗が大きくなるため、ボール受座が著しく摩耗し筆感を劣化したり、あるいはチップの劣化によりインキの流出が不均一になったりするなどの欠点を有している。このような欠点を改良する目的で潤滑性向上剤を添加することが試みられており、特公昭62-58394号公報には不飽和脂肪酸や水溶性切削剤を潤滑剤として添加したインキが開示されている。しかしながら、このような従来の方法では、これら添加剤をインキに添加しても潤滑性が十分でなく、ボール受座の摩耗による筆記不能現象が発生したり、たとえ十分な潤滑性が得られても、一方でインキの表面張力を著しく低下させて、筆跡が滲み易くなるなどの実用上の問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、上述の問題点を解決することであり、潤滑性に優れ、円滑なボール回転によりチップホルダー受座の摩耗を少なくし、滑らかな書き味が得られ、更にノンドライ性に優れた水性ボールペンインキを提供することを目的とするものである。

## 【0004】

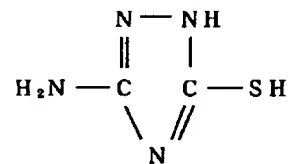
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するべく種々検討を重ねた結果、水性インキに3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールを含有させることにより、前記目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の水性ボールペン用インキ組成物

は、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、着色剤および水を含有することを特徴とするものである。ここで、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールの含有量を組成物総量に対して好ましくは0.01~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。また、組成物総量に対して着色剤は0.05~30重量%、水は40~90重量%が好ましい。

## 【0005】

10 【発明の実施の形態】本発明のインキ組成物に用いる3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールは式

## 【化1】



20 で示される化合物であり、インキ組成物中の含有量は0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%である。0.01重量%未満では充分な潤滑性が得られず筆記性の向上を期待することができず、また10重量%を越えると経時変化によるインキ組成物の析出現象が起こるため、またインキ吸蔵体や誘導芯を用いた中綿方式のボールペンまたはインキを直接貯溜するインキ収容管を用いる直溜方式のボールペンで使われるインキは粘度上昇が起こるために筆記時におけるペン先からのインキ流出性が悪くなるので好ましくない。

30 【0006】本発明のインキ組成物において水溶性有機溶剤を用いてもよい。その溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、3-メチル1, 3-ブタンジオール、2-メチルペンタン-2, 4-ジオール、3-メチルペンタン-1, 5-ジオール、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、3-メチルペンタン-1, 2, 5-トリオール、1, 2, 3-ヘキサントリオールなどのアルキレングリコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、グリセロール、ジグリセロール、トリグリセロールなどのグリセロール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチ

ルエーテルなどのグリコールの低級アルキルエーテル、チオジエタノール、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダリジノン、スルホランなどがあげられる。水溶性有機溶剤の含有量は、全組成物に対して通常40重量%以下好ましくは5~40重量%で選ばれる。40重量%を越えると紙に書いた時にインキが裏抜けたり、乾きにくかったりして好ましくない。またこれら溶剤は、インキのノンドライ性を向上させる。

【0007】本発明のインキ組成物に用いられる着色材は、顔料及び水溶性染料である。顔料の種類については特に制限はなく、従来水性インキに慣用されている無機系及び有機系顔料の中から任意のものを使用することができ、更には無機蛍光顔料及び有機蛍光顔料も使用できる。無機系顔料としては、例えば酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ、酸化クロム、鉄黒、コバルトブルー、アルミナホワイト、酸化鉄黄、ビリジアン、酸化亜鉛、リトボン、カドミウムエロー、朱、カドミウムレッド、ホワイトカーボン、クレール、タルク、群青、沈降性バリウム、バライト粉、炭酸カルシウム、鉛白、紺青、マンガンバイオレット、アルミニウム粉、ニッケル粉、銅粉、亜鉛粉などがあげられる。また、有機顔料としては、例えばアゾレーキ、不溶性アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレンおよびペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、染料レーキ、ニトロ顔料、ニトロソ顔料などがあげられる。具体的には、フタロシアニンブルー(C. I. 74160)、フタロシアニングリーン(C. I. 74260)、ハンザイエロー3G(C. I. 11670)、ビスアゾエローGR(C. I. 21100)、パーマネントレッド4R(C. I. 12335)、プリリアントカーミン6B(C. I. 15850)、キナクリドンレッド(C. I. 46500)などが使用できる。

【0008】無機蛍光顔料としては、硫化亜鉛などの重金属塩、あるいはアルカリ土類金属の硫化物を原料とし、これらの高純度のものに微量の銅、銀、マンガンなどの活性化剤を添加し、高温焼成して作られるものである。有機蛍光顔料としては、蛍光染料を合成樹脂のビヒクルに溶解した固溶体である。その合成樹脂としては塩化ビニル樹脂、アルキド樹脂、アルカリ樹脂などが、また蛍光染料としてはC. I. アジッドエロー7、C. I. ベイシックレッド1などがある。これらの顔料はそれぞれ単独でもよく、2種類以上を組み合わせて含有してもよい。その含有量は、全組成物の全重量に対して通常2~30重量%好ましくは5~15重量%の範囲で選ばれる。30%を越えて長期に保存した場合、顔料が凝集してペン先がつまり筆記不良となる。

【0009】水溶性染料は、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料のいずれも用いることができる。また鮮明な色相を得られる蛍光染料などを用いることができる。直接染料としては、たとえばC. I. ダイレクトブ

ラック17、同19、同22、同32、同38、同51、同71、C. I. ダイレクトエロー4、同26、同44、同50、C. I. ダイレクトレッド1、同4、同23、同31、同37、同39、同75、同80、同81、同83、同225、同226、同227、C. I. ダイレクトブルー1、同15、同71、同86、同106、同119などがあげられる。

【0010】酸性染料としては、たとえばC. I. アシッドブラック1、同2、同24、同26、同31、同52、同107、同109、同110、同119、同154、C. I. アシッドエロー7、同17、同19、同23、同25、同29、同38、同42、同49、同61、同72、同78、同110、同141、同127、同135、同142、C. I. アシッドレッド8、同9、同14、同18、同26、同27、同35、同37、同51、同52、同57、同82、同87、同92、同94、同111、同129、同131、同138、同186、同249、同254、同265、同276、C. I. アシッドバイオレット15、同17、C. I. アシッドブルー1、同7、同9、同15、同22、同23、同25、同40、同41、同43、同62、同78、同83、同90、同93、同103、同112、同113、同158、C. I. アシッドグリーン3、同9、同16、同25、同27などがあげられる。

【0011】食用染料はその大部分が直接染料又は酸性染料に含まれるが、含まれないものの一例としては、C. I. フードエロー3があげられる。塩基性染料としては、たとえばC. I. ベーシックエロー1、同2、同21、C. I. ベーシックオレンジ2、同14、同32、C. I. ベーシックレッド1、同2、同9、同14、C. I. ベーシックバイオレット1、同3、同7、C. I. ベーシックブラウン12、C. I. ベーシックブラック2、同8などが挙げられる。これらの染料はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上は組み合わせで用いてもよく、全組成物中の含有量は、通常0.5~30重量%、好ましくは1~15重量%の範囲である。30重量%を越えて長期に保存した場合、染料が析出したりしてペン先につまり、筆記不良をおこす。0.5未満では着色が弱くなり紙に書いた時の色相がわからなくなってしまうので好ましくない。

【0012】分散剤は着色剤として顔料を用いた場合には、顔料を分散させるために必要である。分散剤は顔料粒子表面に吸着して、水中に顔料を分散させる。通常ノニオン、アニオン系界面活性剤や水溶性高分子が用いられる。好ましくは水溶性高分子が用いられる。

【0013】ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシシアルキレン高級脂肪酸エステル、多価アルコールの高級脂肪酸部分エステル、糖の高級脂肪酸エステルなどがあり、具体的にはグリセリンの脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸

10

20

30

40

50

エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物などがあげられる。

【0014】アニオン系界面活性剤としては、高級脂肪酸アミドのアルキル化スルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩などがあり、具体的には、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、N-アシルアミノ酸塩、N-アシルメチルタウリン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩などが挙げられる。

【0015】水溶性高分子としては、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合体、マレイン酸樹脂などがあり、具体的には、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂などの樹脂を塩の形にして水溶性にしたものを用いる。塩を形成するアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウムが代表的であり、アミンとしてはモノ-、ジ-又はトリ-メチルアミンなどの脂肪族第1から第3級アミン、モノ-ジ又はトリ-プロパノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルプロパノールアミンジメチルエタノールアミンなどのアルコールアミンその他アンモニア、モルホリン及びN-メチルホリンなどが代表的である。分散剤の含有量は全組成物中0.1〜10重量%である。

【0016】本発明の組成物に用いる水は特に限定しないが40〜90重量%が望ましい。40%未満では相体的溶剤や着色剤が多くなるため揮発しにくく、紙に書いた時、インキが乾きにくくなってしまい、90%を越えると揮発しやすくなって、ペン先が乾燥し、筆記不良となるので好ましくない。

【0017】以上の他、本発明のインキ組成物は必要に応じて、潤滑剤、エマルジョン、防腐剤、防錆剤、pH調整剤、乾燥防止剤、増粘剤を含有させることができる。

【0018】潤滑剤として、リノール酸カリウム、リシノール酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウムなどの脂肪酸塩をあげることができる。

【0019】エマルジョンは添加することにより滲みの

ない筆跡を得ることができ、更には快適な筆感を与えることができる。エマルジョンの含有量は、全組成物中1〜15重量%が好ましい。具体的にはポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ベンゾグアナミン樹脂、エポキシ樹脂などがあげられる。更には $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸など）、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル（例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルなど）、ビニル芳香族化合物（例えばスチレン、ビニルトルエン）を共重合して得られるものなどがある。

【0020】防錆剤としてトリルトリアゾール、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体、リン酸オクチル、チオリン酸ジオクチルなどの脂肪酸リン誘導体、イミダゾール、ベンゾイミダゾールおよびその誘導体、ベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、オクチルオキシメタンホスホン酸、ジシクロヘキシルアンモニウム・ナイトライト、ジイソプロピルアンモニウム・ナイトライト、プロパルギルアルコール、ジアルキルチオ尿素などがあげられる。

【0021】pH調整剤として、無機アルカリとしては、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニアなどがあり、有機アミンとしては、たとえばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピル、トリプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、イソブチルアミン、ジイソブチルアミン、2-ブタンアミン、N-(1-メチルプロピル)-1-プロパンアミン、N,N-ジメチルブチルアミン、1,2-ジメチルプロピルアミン、N-エチル-1,2-ジメチルプロピルアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、N,N-ジメチルアリルアミン、N-メチルジアリルアミン、3-ペンチルアミン、N,N-ジイソプロピルエチルアミン、2-(ヒドロキシメチルアミノ)エタノール、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、N-イソブチルジエタノールアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-プロピルオキシプロピルアミン、3-イソプロピルオキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミンなどがあげられる。

【0022】乾燥防止剤としては、尿素、チオ尿素、エチレン尿素あるいはそれらの誘導体があげられる。

【0023】増粘剤としては、アラビアガム、トラガントガム、ローカストビーンガム、グアーガムおよびその誘導体、アルギン酸、アルギン酸塩、ペクチン、カラ

ギーナン、ゼラチン、ガゼイン、ガゼインナトリウム、キサントガム、ラムザンガム、ウェランガム、ジェランガム、デキストラン、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプングリコール酸ナトリウム、ラノリン誘導体、キトサン誘導体、ラクトアルブミン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドンおよびその誘導体、ポリアクリル酸樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂のアルカリ金属塩などを示すことができる。

【0024】本発明のインキを用いたボールペンは、比較的細い筆跡を得ることができ、繊維製ペン先や樹脂製ペン先を有する筆記具と異なり、長期間使用してもペン先の摩耗などによる筆跡幅の変化が少ない。本発明の水性インキ組成物は、インキ粘度が1〜数mPa・sのものは中綿方式のボールペン、またはインキを直接貯留するインキタンクを有する直溜方式のボールペンに使用される。50〜2000mPa・sのものは主にインキ貯蔵体としてインキを直接貯留するチューブを用いた構造のものに使用される。中綿方式のボールペンは前記本発明のインキを吸蔵させた中綿を収容した軸筒、その中綿に接続される繊維束などからなる中継芯、ボールとチップホルダーからなるペン先などから構成される。また、直溜方式のボールペンには2種類あり、前記本発明のインキを直接貯留するインキタンク、インキタンク内の空気が温度上昇などによって膨張した場合インキタンクから押し出されるインキをペン先や空気孔からボタ落ちさせないために一時的に保溜するインキ保溜体、ボール、チップホルダーからなるペン先などから構成されるものと、前記本発明のインキ直接貯溜するチューブ、ボール、チップホルダーからなるペン先などから構成されるものがある。また水性ボールペンに使用されるチップホルダーはステンレス、真鍮および洋白から選ばれた少なくとも一種の材質及び超硬合金、ジルコニア、炭化ケイ素などのボールを有するペン先を装着させている。

【0025】本発明の水性ボールペン用インキ組成物は、ボールペンに使用した場合潤滑性に優れ、筆記性能を向上させる。その詳細な作用機構は明らかではないが、本発明に使用の3-アミノ-5-メルカプト-1, 4-トリアゾールがボールとボール受座の表面に吸\*

\*着潤滑皮膜が形成されることによりインキの潤滑性が向上し、チップのボールホルダーの摩耗が減少することにより、優れた筆感と滑らかな書き味を得られるとともに、滲みの少ない描線を与えるなどの優れた特性を有している。

#### 【0026】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。各実施例、比較例で得られたインキ組成物は次の筆記試験を行なった。筆記試験におけるボール沈み測定法と筆感、筆跡の滲み状態の判定は次のとおりである。

ボール沈み：螺旋筆記試験機にて筆記角度60度、筆記速度4.0m/min、荷重100gの条件で500m筆記後のボールの座の摩耗した深さ、すなわちホルダーより突出したボールの突出長さの減少した長さを測定した。

筆感：

- 滑らかで安定した書き味
- △ ゴツゴツした硬い書き味
- × ゴツゴツした硬い書き味でかつ線切れ、方向性がある。

筆跡の滲み：

- 滲みなく鮮明な筆跡
- △ 滲みがあり不鮮明な筆跡
- × 滲みが著しく非常に不鮮明な筆跡

【0027】なお、実施例1〜4、比較例1〜3は、インキを中綿に吸蔵させる中綿方式の水性ボールペンで筆記試験を行い、実施例5、比較例4は直接貯留するインキタンクを持つ直溜式の水性ボールペンが用いられた。実施例6〜7、比較例5〜6では、インキを直接貯留するポリプロピレン製チューブに充填した水性ボールペンが用いられた。ボールペンのボール径は0.5mmである。実施例1〜5、実施例7、比較例1〜4、比較例6で用いたチップはステンレスチップであり、ボールは超硬である。一方、実施例6、比較例5で用いたチップは洋白チップであり、ボールは超硬ボールである。

【0028】(実施例1) 下記の各成分を攪拌機にて3時間攪拌・混合した後サンドミルにて5時間分散し、更に、粗大粒子を遠心分離機により除去することにより黒色水性ボールペン顔料インキを調製した。

カーボンブラック〔三菱化成(株)製"カーボンブラックMA-100"]	8.0重量%
グリセリン	20.0
スチレンアクリル酸樹脂のアンモニウム塩	3.0
トリエタノールアミン	0.5
3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	0.5
ベンゾトリアゾール	0.1
フェノール	0.1
精製水	67.8
合計	100.0

【0029】(実施例2)実施例1と同様の方法で下記 \*た。  
の成分組成の青色水性ボールペン顔料インキを調製し \*

フタロシアニンブルー(大日精化(株)製)	7.0重量%
グリセリン	25.0
スチレンマレイン酸樹脂のアンモニウム塩	3.0
トリエタノールアミン	0.3
オレイン酸カリウム	0.3
3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	0.1
トリルトリアゾール	0.1
フェノール	0.1
精製水	64.1
合計	100.0

【0030】(実施例3)実施例1と同様の方法で下記※ ※の組成の黒色水性ボールペン顔料インキを調製した。

カーボンブラック[三菱化成(株)製"カーボンブラックMA-100"]	8.0重量%
グリセリン	20.0
スチレンアクリル酸樹脂のアンモニウム塩	3.0
トリエタノールアミン	0.5
3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	1.0
ベンゾトリアゾール	0.1
フェノール	0.1
スチレン-アクリル酸共重合体エマルジョン	3.0
精製水	64.3
合計	100.0

【0031】(実施例4)実施例1と同様の方法で下記★ ★の組成で黒色水性ボールペン顔料インキを調製した。

カーボンブラック[三菱化成(株)製"カーボンブラックMA-100"]	8.0重量%
グリセリン	10.0
スチレンアクリル酸樹脂のアンモニウム塩	3.0
アミノメチルプロパノール	0.3
3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	0.3
1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	0.1
精製水	78.3
合計	100.0

【0032】(実施例5)下記の各成分を40~60℃ ☆ールペン染料インキを調製した。  
で1時間攪拌した後に冷却し、更に濾過して黒色水性ボ☆

C. I. ダイレクトブラック#19	5.0重量%
エチレングリコール	15.0
3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	2.0
トリエタノールアミン	0.8
2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム塩	0.1
ベンゾトリアゾール	0.2
精製水	76.9
合計	100.0

【0033】(実施例6)下記の各成分を室温で実施例 ◆た。  
5と同様にして赤色水性ボールペン染料インキを調製し◆

C. I. アジッドレッド87	5.0重量%
エチレングリコール	15.0
トリエタノールアミン	0.3
3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	0.3
1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	0.1

11	12
キサンタンガム	0.3
精製水	79.0
合計	100.0

【0034】(実施例7) 下記成分のうちポリアクリル酸Naを除く各成分を攪拌機にて3時間攪拌・混合した後サンドミルにて5時間分散し、更に、粗大粒子を遠心分離機により除去し、その後室温で攪拌しながらポリア\*

\*クリル酸をゆっくりと加えた後に更に3~4時間攪拌してから濾過して黒色水性ボールペン顔料インキを調製した。

カーボンブラック〔三菱化成(株)製"カーボンブラックMA-100"]	8.0重量%
グリセリン	10.0
スチレンアクリル酸樹脂のアンモニウム塩	3.0
3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	0.3
アミノメチルプロパノール	0.3
1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	0.1
ポリアクリル酸	0.5
精製水	77.8
合計	100.0

【0035】(比較例1) 3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールを使用せず、精製水を68.3%にした以外は、実施例1と同様にして調製し、黒色水性顔料インキを得た。

※黒色水性顔料インキを得た。

【0036】(比較例2) 3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールを使用せず、精製水を64.0%にした以外は、実施例2と同様にして調製し、青色水性顔料インキを得た。

【0039】(比較例5) 3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールを使用せず、精製水を79.1%にした以外は、実施例6と同様にして調製し、赤色水性顔料インキを得た。

【0037】(比較例3) 3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールを使用せず、その代わりオレイン酸カリウムの添加量を1%、精製水を67.3%にした以外は、実施例1と同様にして調製し、黒色水性顔料インキを得た。

【0040】(比較例6) 3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールを使用せず、精製水を77.9%にした以外は、実施例7と同様にして調製し、黒色水性顔料インキを得た。

【0038】(比較例4) 3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールを使用せず、精製水を79.2%にした以外は、実施例5と同様にして調製し、※

【0041】以上、実施例1~7、比較例1~6で得られたインキを用いたボールペンによって、筆記試験でボール沈み、筆感、筆跡の滲み状態を調べた結果を表1に示す。

【0042】  
【表1】

例	筆 記 試 験			
	ボールペン	ボール沈み ( $\mu\text{m}$ )	筆 感	筆跡の滲み
実施例1	中綿方式	10	○	○
比較例1	"	20	△	○
実施例2	直溜方式	8	○	△
比較例2	"	15	△	△
比較例3	中綿方式	15	○	×
実施例3	中綿方式	10	○	○
比較例4	"	12	○	○
実施例5	直溜方式	6	○	○
比較例4	"	10	△	○
実施例6	直溜方式	9	○	○
比較例5	"	18	△	○
実施例7	直溜方式	11	○	○
比較例6	"	22	△	○

このように、本発明の水性インキ組成物は、ボール沈み★50★が少なく、筆感も滑らかであり、更に筆跡が滲みにく

(8)

特開平9-169942

13

14

い。

【0043】

【発明の効果】本発明の水性ボールペン用インキ組成物は、ボールペンに使用した場合、潤滑性が良好でチップ

のボールホルダーの摩耗を防止し、滑らかな筆感が得られるとともに、滲みの少ない描線を与えるなど、優れた特性を有している。